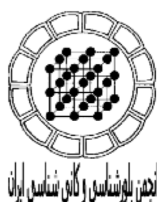
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ اول، بهار ۹۵، از صفحهٔ ۲۰۷ تا ۲۱۲



همنهشت، شناسایی و ساختار بلوری جفت یون انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات

زهره دریکوند*، آزاده آزادبخت

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم‌آباد

(دریافت مقاله: ۹۴/۲/۲۷، نسخه نهایی: ۹۴/۴/۱۷)

چکیده: جفت یون انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات (۱) از واکنش ۹-آمینو آکریدین، آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید و نیترات روی (نسبت مولی ۱:۱:۱) در مخلوط حلال‌های آب/متانول و در شرایط بازتابی تهیه شد. شناسایی ترکیب انتقال پروتون با استفاده از روش‌های تجزیه‌ی عنصری، طیف سنجی IR و پراش پرتو X تک بلور آن انجام شد. اطلاعات بلوری برای این ترکیب در ۱۰۰ K جمع آوری شده است. این ترکیب در سیستم بلوری تک میل، گروه فضایی *C2/c* و با هشت مولکول در سلول واحد تبلور یافته و پارامترهای سلول واحد آن عبارتند از β = ۱۰۹٫۰۵۷°(۱) ، c = ۱۹٫۴۸۱(۱) Å ، b = ۱۴٫۳۴۲(۸) Å، a = ۱۵٫۳۳۶(۹) Å. مقدار نهایی R برای ۴۴۲۵ بازتابش‌های مستقل برابر ۰٫۰۴۴ است. در ساختار این ترکیب انواع برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی و نیز یونی مانند پیوند هیدروژنی N–H···O، انباشتگی π-π، و برهم‌کنش‌های کاتیون-آنیون وجود دارند. این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در بسط شبکه‌ی سه بُعدی در سیستم بلوری دارند.

واژه‌های کلیدی: *آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید؛ جفت یون؛ ساختار بلوری؛ پیوند هیدروژنی.*

مقدمه

معماری اَبَرمولکولی براساس برهم‌کنش‌های نا هم ارزی مانند پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی π-π، برهم‌کنش‌های هیدروفوب و نیز برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده بسیار جالب است و توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱-۵].به طورکلی شیمی اَبَرمولکولی با برهم‌کنش‌های پیوندی نا هم ارز سروکار دارد و در مهندسی بلور، بیش از جنبه های دیگر شیمی اَبَرمولکولی اثر متقابل هم‌افزایی این برهم‌کنش‌ها مورد توجه قرار می‌گیرد. در نبود هر برهم‌کنش غالب، تحلیل و پیش‌بینی ساختار بلوری بسیار دشوار خواهد بود. در میان برهم‌کنش‌های نا هم ارز حاکم بر انباشت مولکولی، پیوند هیدروژنی نقش اصلی را ایفا می کند [۶-۸]. در زمینه‌ی شیمی اَبَرمولکولی پیوند هیدروژنی به دلیل دارا بودن دو ویژگی قدرت به نسبت بالا و جهت داربودن بالا تحت عنوان برهم‌کنش " **شاه کلید**"[۲] توصیف شده است [۶]. زیرا این ویژگی‌ها قادر به کنترل و سمت‌دهی ساختارهای خود-مجموعه ساز مولکولی می‌شود [۹]. این عامل اهمیت آن را در بررسی مهندسی بلور نیز نشان می دهد. نمونه‌های انباشت مولکولی وابسته به فرایند حیات و نانو مواد اهمیت این قضیه را آشکار می سازد [۱۰]. در همین راستا، تلاش‌های وسیعی برای تهیه و شناسایی جفت یون‌های انتقال پروتون و درک بهتر ماهیت نیروهای بین مولکولی موثر در تشکیل و پایداری این سیستم‌ها انجام شده است.

از این ترکیب‌های انتقالی پروتون، می توان به موارد $9H_2O$. [(dmphenH)(tartH)] که در آن $tartH_2$ تارتاریک اسید و dmphen ۲،۹-دی متیل-۱،۱۰-فنانترولین است [۱۱]، سیستم H_2O. $(acrH)(btcH_2)$ که در آن acr نشانه‌ی آکریدین

*نویسنده مسئول، تلفن: ۹۸۶۶۳۳۱۲۰۳۹۹+ ، نمابر: ؟؟؟؟؟؟؟؟؟، پست الکترونیکی: zderik@yahoo.com

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]

و $btcH_2$ بنزن-۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید [۱۲]، و $(phenH)(tartH).3H_2O$ و phen ۱،۱۰-فنانترولین [۱۳] و $(pydaH_2)(pydc)$ $pydcH_2$ پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و pyda پیریدین-۲،۶-دی آمین [۱۴]، و سیستم های $(tataH_2)(pydc)$ و $(tataH)_2(pydc)$ که tata ترکیب ۲،۴،۶-تری آمینو-۱،۳،۵- تری آزین (ملامین) است [۱۵] اشاره کرد. در این کار پژوهشی یک جفت یون انتقال پروتون از واکنش ۹-آمینوآکریدین و آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید تهیه شده است و انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی در ساختار آن بررسی شد.

بخش تجربی

کلیه‌ی مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خالص-سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طیف IR با استفاده از طیفسنج (IR) مدل Perkin-Elmer RXI در گستره‌ی ($۴۰۰-۴۰۰۰\ cm^{-1}$) با استفاده از قرص KBr ثبت شد. آنالیز عنصری با استفاده از Heraus CHN Pro اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری با پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker APEX II (تابش Mo-Kα، گرافیت تک فام، طول موج ۰٫۷۱۰۷۳ Å و دمای ۱۰۰K) تعیین شد. داده ها با استفاده از برنامه های APEX2 و SAINT پردازش شد [۱۶]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه SADABS انجام گرفت [۱۶]، و ساختار با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL [۱۷] حل و اصلاح شد.

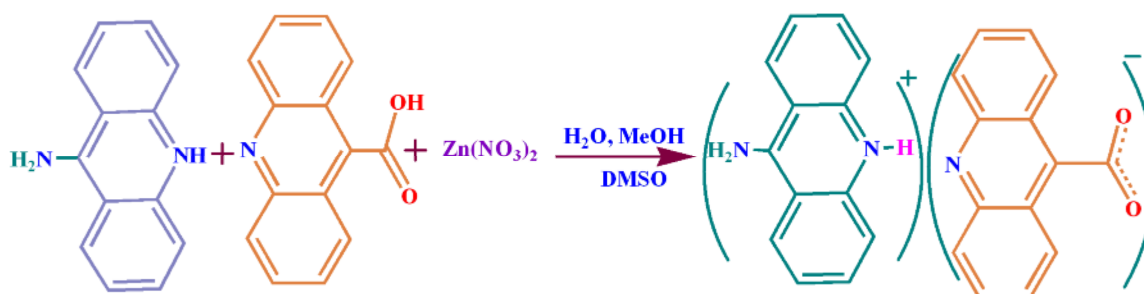
روش تهیه جفت یون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات

ترکیب انتقال پروتون ۹-آمینوآکریدینیم آکریدین-۹-کربوکسیلات با استفاده از باز ۹-آمینوآکریدین (aacr) و آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید (acraH) و روی نیترات در نسبت مولی ۱:۱ :۱تهیه شد. برای تهیه‌ی این ترکیب ۲۲۳ mg (۲ mmol) از اسید در ۱۰mL متانول حل شد. سپس به آرامی و قطره قطره به محلولی از ۱۹۴ mg (۲ mmol) ۹-آمینو آکریدین در ۵mL متانول اضافه شد، محلول شفافی به دست آمد. سپس به این محلول ۲۹۶ mg نیترات روی در ۵ mL آب به آرامی و قطره قطره اضافه کردیم. که در نتیجه رسوب زرد رنگی حاصل شد. که در دمای $^{\circ}C$ ۱۵۰ واکنش صورت گرفت. رسوب تشکیل شده صاف و در کمترین مقدار دی متیل سولفوکسید حل شد. سپس آن را در دمای اتاق و در جای ثابتی قرار داده و پس از مدت ۱۰ روز بلورهای زرد رنگی تشکیل شدند. بلورها را صاف و سپس خشک کردیم تا با استفاده از روش‌های مختلف بررسی شوند. روش همنهشتی این جفت یون در شکل ۱ آورده شده است.

بحث و نتیجه‌گیری

بررسی داده‌های طیفی

ترکیب انتقال پروتون همنهشت شده در دمای$^{\circ}C$۳۲۰ ذوب شد. داده‌های تجزیه عنصری بر اساس فرمول تجربی، $C_{27}H_{19}N_3O_2$ در جدول ۱ آورده شده است. در طیف IR ترکیب تمام قله‌های ضروری وابسته به آمین و کربوکسیلیک اسید دیده می‌شوند. طیف IR این ترکیب هیچ نوار جذبی در گستره‌ی $۱۷۰۰cm^{-1}$ نشان نمی‌دهد و این نشان می دهد که گروه کربوکسیلیک اسید پروتون زدایی شده است.



شکل ۱ روش تهیه‌ی جفت یون انتقال پروتون $(aacrH)^+(acra)^-$.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]

جدول ۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب انتقال پروتون $(aacrH)^{+}(acra)^{-}$.

N	H	C	درصد وزنی
٪۱۰٫۰۷	٪۴٫۵۹	٪۷۷٫۶۸	مقدار محاسبه شده
٪۹٫۸۰	٪۴٫۴۳	٪۷۶٫۸۰	مقدار تجربی

در گروه کربوکسیلات که پروتون زدایی شد، به علت پدیده همتوانی طول پیوند وابسته به $C = O$ افزایش یافته است و در نتیجه ارتعاش‌های وابسته به گروه کربوکسیل در بسامدهای پایین‌تر یعنی در $۱۶۲۷\ cm^{-1}$ ظاهر می‌شوند. قله‌ی ظاهر شده در $۱۳۳۳\ cm^{-1}$ به ارتعاشات کششی گروه COO^{-} وابسته است. ارتعاشات وابسته به گروه NH_2 در $۳۳۴۴\ cm^{-1}$ ظاهر می‌شوند. همچنین به علت وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه کربوکسیلات و گروهای آمینی ارتعاشاتی در محدوده‌ی $۳۵۳۳ cm^{-1}$ ظاهر می‌شوند.

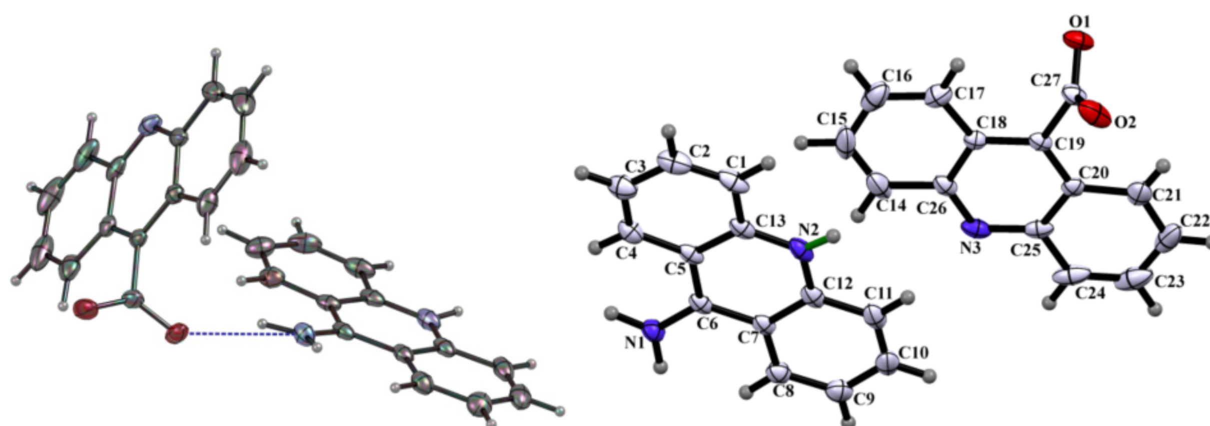
بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به دست آمده از ترکیب انتقال پروتون، در اثر پراش پرتو X تک بلور آن‌ها شناسایی شده و فرمول $C_{27}H_{19}N_3O_2$ به دست آمد. برای تهیه‌ی این ساختار مولکولی از آکریدین-۹-کربوکسیلیک اسید (acraH) و ۹-آمینو آکریدین (aacr) استفاده شد، و سعی بر این بود که با استفاده از نمک روی نیترات یک ترکیب هم‌آرایی (کوئوردیناسیون) از ا ین دو لیگاند تشکیل شود ولی ساختار بلوری نشان داد که فلز روی در تشکیل کمپلکس شرکت نکرده است و اسید و باز یک جفت یون جدید تشکیل داده‌اند (شکل ۲). داده‌های بلوری این ترکیب، طول پیوند و زوایای پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جدول‌های ۲ تا ۴ آورده شده اند. ساختار مولکولی این ترکیب نشان می‌دهد که گروه اسیدی پروتون زدایی شده است و این پروتون روی ازت حلقه ۹- آمینو آکریدین انتقال یافته است.

جدول ۲ داده‌های بلورشناسی ترکیب $(aacrH)^{+}(acra)^{-}$

فرمول	$C_{13}H_{11}N_2 \cdot C_{14}H_8NO_2$
جرم فرمولی (گرم بر مول)	۴۱۷٫۴۵
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	۰٫۲۹×۰٫۰۹×۰٫۰۷
سیستم بلوری	مونوکلینیک
گروه فضایی	*C2/c*
a (Å)	۱۵٫۳۳۵۷(۹)
b (Å)	۱۴٫۳۴۲۰(۸)
c (Å)	۱۹٫۴۸۱۴(۱۱)
β (°)	۱۰۹٫۰۵۷۰(۱۰)
حجم یاخته‌ی واحد $(Å^3)$	۴۰۵۰٫۰(۴)
تعداد مولکول در یاخته‌ی واحد	۸
چگالی (g/cm^3)	۱٫۳۶۹
دما(کلوین)	۱۰۰
مقادیر h, k, l	-19<=h<=19, -17<=k<=18, -24<=l<=24
R_1	۰٫۰۴۳۴
WR_2	۰٫۰۰۹۴۴
R_{int}	۰٫۰۴۴
تعداد پارامترها	۳۰۱
تعداد بازتاب‌های کل	۱۳۷۳۸
گستره‌ی θ جمع آوری	۲ تا ۲۷

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب انتقال پروتون $(aacrH)^{+}(acra)^{-}$ با نمایش پیوند هیدروژنی.

جدول ۳ طول پیوندها (Å) و زاویه‌ی پیوندهای (°) مهم در ترکیب $(aacrH)^{+}(acra)^{-}$.

	طول پیوند (Å)		**زاویه پیوند (°)**
O1—C27	۱/۲۵۸(۲)	C6—N1—H1N	۱۲۱/۴(۱۲)
O2—C27	۱/۲۴۵(۲)	C6—N1—H1N'	۱۱۸/۹(۱۲)
N1—C6	۱/۳۲۶(۲)	H1N—N1—H1N'	۱۱۹/۸(۱۷)
N1—H1N	۰/۹۸(۲)	C13—N2—C12	۱۲۲/۴۵(۱۴)
N1—H1N'	۰/۹۴(۲)	C13—N2—H2N	۱۱۸/۶(۱۲)
N2—C13	۱/۳۶۰(۲)	C12—N2—H2N	۱۱۸/۴(۱۲)
N2—C12	۱/۳۶۵(۲)	C25—N3—C26	۱۱۷/۷۸(۱۴)
N2—H2N	۰/۹۲(۲)	O2—C27—O1	۱۲۷/۴۳(۱۵)
N3—C25	۱/۳۴۱(۲)	O2—C27—C19	۱۱۶/۷۴(۱۴)
N3—C26	۱/۳۴۲(۲)	O1—C27—C19	۱۱۵/۸۳(۱۴)

جدول ۴ پیوندهای هیدروژنی در ترکیب انتقال پروتون $(aacrH)^{+}(acra)^{-}$ (Å و°)

D–H···A	**D–H**	**H···A**	**D···A**	**D–H···A**
N1—H1N'···O1^{i}	۰/۹۴(۲)	۱/۹۴(۲)	۲/۸۴۰(۲)	۱۵۹/۰(۱۷)
N1—H1N···O1^{ii}	۰/۹۸(۲)	۱/۹۴(۲)	۲/۸۵۷(۱)	۱۵۴/۷(۱۹)
N2—H2N···O2^{iii}	۰/۹۳(۲)	۱/۸۵(۲)	۲/۷۶۲(۲)	۱۷۲/۱(۱۹)

(i) *x*, *y*-1, *z*; (ii) -*x*, *y*-1, -*z*+1/2; (iii) -*x*, -*y*+1, -*z*+1

ترکیب سنتز شده در سیستم بلوری تک میل با گروه فضاییC2/c و هشت مولکول در یاخته‌ی یکه متبلور شده است. در نمودار انباشتگی این ترکیب پیوندهای هیدرژنی باعث تشکیل ساختارهای لایه‌ای ازکاتیون‌ها و آنیون‌ها شده است. این برهمکنش‌ها موجب تشکیل ساختارهای اَبَرمولکولی خود مجموعه‌ساز می‌شوند که نقش بسیار مهمی در پایداری ترکیب دارند.

در این ساختار بلوری علاوه بر پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های یونی و $\pi-\pi$ بین حلقه‌های حلقوی وجود دارد. فاصله‌ی برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین مراکز حلقه‌های حلقوی از ۳/۷۰۰(۱۰)Å -۳/۳۷۲(۱۰)Å است که در شکل ۳ آورده شده‌اند. پیوندهای هیدروژنی N–H···O و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ زنجیرهای پلیمری زیگزاگ یک بعدی را تشکیل داده‌اند که در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند، در این زنجیره‌ها هر تکه آنیونی با

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]

استفاده از پیوندهای هیدروژنی N–H···O به سه کاتیون وصل می‌شود.

از آنجا که اکسیژن‌های گروه اسیدی O1 و O2 دارای پیوندهای هیدروژنی متفاوتی هستند، طول پیوندهای آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. به این دلیل که اتم O1 پیوندهای هیدروژنی بیشتری با بخش‌های کاتیونی همسایه تشکیل می-دهند طول پیوند آن در O1–C27 نسبت به O2–C27 بیشتر است (جدول ۳ را ببینید). گستره‌ی زاویه‌ی پیوندهای D–H···A و طول پیوندهای H···A و D···A در این ترکیب نشان دهنده‌ی برهم‌کنش‌های هیدروژنی قوی در این ترکیب است. طول پیوند D···A در گستره‌ی Å (۲)۲٫۷۶۲ تا Å (۲)۲٫۸۴۰ تغییر می کند (جدول ۴). هر جزء آنیونی با استفاده از پیوندهای هیدروژنی N–H···O به سه کاتیون وصل می‌شود. تکه‌های آنیونی نیز از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف C–H···N با فاصله‌ی H···A Å ۲٫۶۱۵ ساختارهای حلقوی را تشکیل می‌دهند. در این ترکیب انتقال پروتون برهم‌کنش کننده‌ی C–H···π نیز نقش مهمی در پایداری این سیستم بلوری ایفا می-کنند. این برهم‌کنش بین پیوند C10-H10A از یک جزء کاتیونی با مرکز حلقه‌ی C14-C18/C26 از یک جزء آنیونی و با فاصله H···π در حدود Å ۲٫۹۲ تشکیل می‌شوند.

برداشت

اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۸۶۳۹۷۹ به ثبت رسیده و از طریق آدرس (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) قابل دریافت است.

مراجع

[1] Perpétuo G.J., Gonçalves R. S., Janczak J., "*Supramolecular hydrogen-bonding network in 1-(diaminomethylene)thiouron-1-ium 4-hydroxybenzenesulfonate crystal*" Journal of Molecular Structure 1096 (2015) 74–83.

[2] Kaur G., Singh S., Sreekumar A., Choudhury A. R., "*The evaluation of the role of C–H...F hydrogen bonds in crystal altering the packing modes in the presence of strong hydrogen bond*" Journal of Molecular Structure 1106 (2016) 154–169.

[3] Braga D., Maini L., Paganelli F., Tagliavini E., Casolari S., Grepioni F., "*Organometallic building blocks for crystal engineering. Synthesis, structure and hydrogen bonding interactions in* $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_2(CH_3)OH)_2]$, $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_3(CH_3)COOH)_2]$, $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4CH(CH_3)NH(\eta^5\text{-}C_5H_4CH(CH_3))]$ *and in the diaminecyclohexane salt* $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4COO)_2]^{2-}[(1S,2S)\text{-}(NH_3)_2C_6H_{10}]^{2+}\cdot 2[H_2O]$ ", Journal of Organometallic Chemistry. 637-639 (2001) 609-615.

[4] Eppel S., Bernstein J., "*Statistical survey of hydrogen-bond motifs in crystallographic special symmetry positions, and the influence of chirality of molecules in the crystal on the formation of hydrogen-bond ring motifs*", Acta Crystallographica B64 (2008) 50-56.

[5] Derikvand Z., Dorosti N., Hassanzadeh F., Shokrollahi A., Mohammadpour Z., Azadbakht A., "*Three new supramolecular compounds of copper (II), cobalt (II) and zirconium (IV) with pyridine-2,6-dicarboxylate and 3,4-diaminopyridine: Solid and solution states studies*", Polyhedron 43 (2012) 140–152

[6] Steed J. W., Atwood J. L., " *Supramolecular Chemistry*", J. Wiley & sons, (2000).

[7] Krishnamohan Sharma C. V., "*Crystal Engineering−Where Do We Go from Here?*", Crystal Growth & Design 2 (2002) 465-474.

[8] Desiraju G. R., " *Crystal engineering: Outlook and prospects* ", Current Science, 81 (2001) 1038-1042.

[9] Desiraju G. R., Steiner T.," *The Weak Hydrogen Bond Structural Chemistry and Biology*", Oxford, (1999).

[10] Prodić B. K., Štefanić Z., Žinić M., "*Hydrogen Bonding and Molecular Assemblies*", Croatica Chemica Acta 77(3) (2004) 415-425.

[11] Derikvand Z., Olmstead M. M., "*Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin-1-ium) hydrogen (S,S)-tartrate nonahydrate*", Acta Crystallographica E67 (2011) o87–o88.

[12] Derikvand Z., Aghabozorg H., Attar Gharamaleki J., "*Acridinium 3,5-dicarboxybenzoate monohydrate*", Acta Crystallographica. E65 (2009) o1173.

[13] Derikvand Z., Olmstead M. M., "*1,10-Phenanthrolin-1-ium hydrogen (S,S)-tartrate trihydrate and a correction*", Acta Crystallographica E66 (2010) o185.

[14] Moghimi A., Ranjbar M., Aghabozorg H., Jalali F., Shamsipur M., Yap G. P. A., Rahbarnoohi H., "*A novel pyridine containing self-*

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]

[16] Bruker (2007) APEX2, SAINT & SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[17] Sheldrick G.M., "*A short history of SHELX*", Acta Crystallographica A64 (2008) 112-122.

assembling system: synthesis, characterization, X-ray crystal structure, 13C solid phase NMR and solution studies", Journal of Molecular Structure 605 (2002) 133-149.

[15] Sharif M. A., Aghabozorg H., Shokrollahi A., Kickelbic G., Moghimi A., Shamsipur M., "*Novel Proton Transfer Compounds Containing 2,6-Pyridinedicarboxylic Acid and Melamine and Their Pb^{II} Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Solution Studies*", Polish Journal of Chemistry 80 (2006) 847-863.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-16]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.1.17.9]